

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09045334
PUBLICATION DATE : 14-02-97

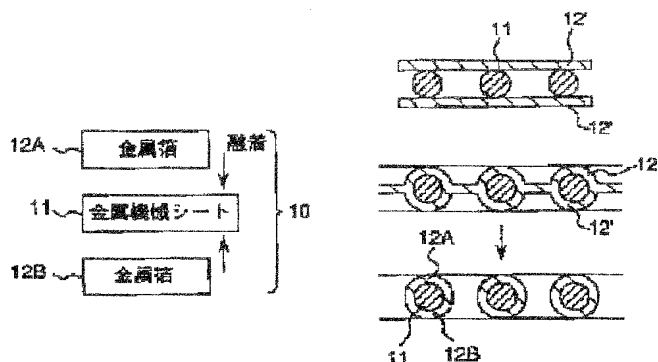
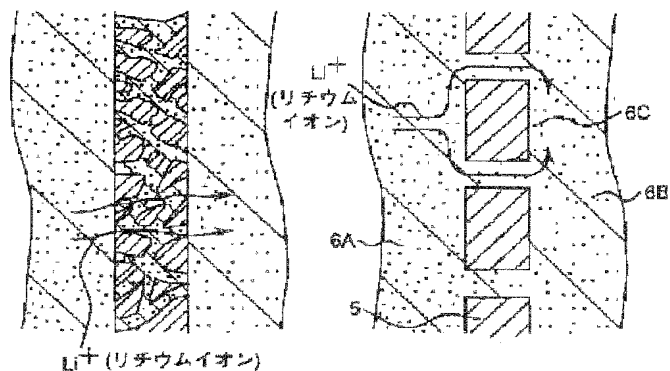
APPLICATION DATE : 26-07-95
APPLICATION NUMBER : 07190671

APPLICANT : KATAYAMA TOKUSHU KOGYO KK;

INVENTOR : SUGIKAWA HIROFUMI;

INT.CL. : H01M 4/64 H01M 4/02 H01M 4/66
H01M 4/80 H01M 10/40

TITLE : BASE MATERIAL FOR LITHIUM
SECONDARY BATTERY PLATE,
ELECTRODE PLATE USING THIS
BASE MATERIAL AND SECONDARY
BATTERY USING THIS ELECTRODE
PLATE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate a malfunction when an active material is not applied in a uniform thickness to both surfaces of a base material to function as a current collecting body and a core material in a lithium secondary battery plate.

SOLUTION: A metallic porous sheet having a large number of micropores is used as a base material, and is constituted so as to move a lithium ion between active materials on both the obverse and reverse through the micropores. The micropores are opened in both surfaces, and are penetrated in a three- dimensional structure on the inside. To put it concretely, conductive metallic layers are arranged on both surfaces of a metallic fiber sheet 11 by fusing, plating or evaporating porous metallic foil 12A and 12B.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-45334

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/64		H 0 1 M	4/64 A
	4/02			4/02 B
	4/66			4/66 A
	4/80			4/80 C
	10/40			10/40 Z
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-190671

(22) 出願日 平成7年(1995)7月26日

(71) 出願人 390025689

片山特殊工業株式会社

大阪府大阪市淀川区三津屋南3丁目15番27号

(72) 発明者 杉川 裕文

大阪府豊中市刀根山2丁目1番4号

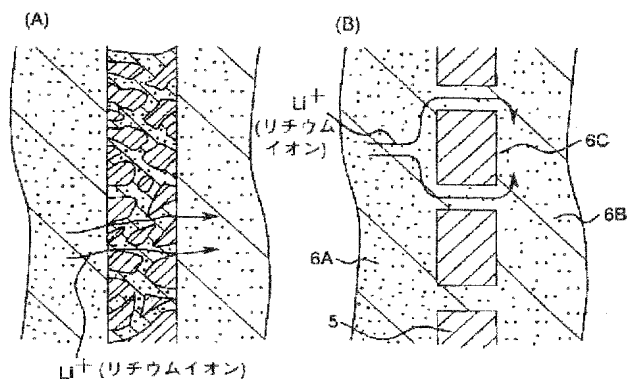
(74) 代理人 弁理士 大和田 和美

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池極板用基材、該基材を用いた極板および該極板を用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池極板において、集電体および芯材として機能する基材の両面に均一の厚さで活物質が塗着されない場合の不具合を解消する。

【解決手段】 基材10として、多数の小孔15を有する金属多孔シートを用い、上記小孔を通して表裏両面の活物質の間でリチウムイオンを移動させ得る構成としている。小孔は両面に開口すると共に、内部で三次元構造で貫通させている。具体的には、金属繊維シートの両面に多孔の金属箔を融着したり、メッキあるいは蒸着して導電性金属層を設けている。



極板を形成している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、正極板および負極板は、芯材および集電体として機能する金属無垢箔の両面に夫々活物質ペーストを塗着して形成しているが、極板の作製工程において、金属無垢箔の両面に約100 μ mづつ、同一の厚さで活物質ペーストを塗着することは容易ではなく、一面は100 μ mであっても、他面は80 μ mになるなどの厚さのムラが発生しやすい。

【0006】図2に示すように、P1点において、正極板2側で金属無垢箔の基材5の一面側の活物質6の厚さが100 μ mとなり、負極板3側で基材5'の対向面の活物質6'の厚さが80 μ mであると、放電時において、負極板3から正極板2へ移動するリチウムイオンは、正極板2の表層部のみで反応し、言わば、活物質の厚さの差の正極板2側の内部の20 μ mの厚さの活物質6は反応しない結果となる。同様に、充電時において、正極板2から負極板3へと移動しようとするリチウムイオンは、負極板3側で80 μ mの厚さの活物質6'と反応してしまうと、残りの20 μ mに相当するリチウムイオンと反応しなくなり、反応に供されないリチウムイオンが存在することとなる。同様な原理により、図2において、P2点、P3点で斜線でしめす部分に電池反応に寄与しない活物質が存在する。このように、基材5、5'の両面に均一の厚さで活物質が塗着されずに、むらが発生すると、電池反応に寄与しない活物質が存在することとなり、電池ケース内での活物質の利用効率が悪くなる問題が生じる。

【0007】本発明は上記した問題に鑑みてなされたものであり、電池反応に寄与しない活物質の存在を激減させると共に、芯材および集電体となる基材への活物質ペーストの塗着が容易にできるようにしたリチウム二次電池極板用基材、該基材を用いた極板、該極板を備えたリチウム二次電池を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、まず、請求項1で、集電体および芯材として用いられる基材であって、その表裏両面に活物質を塗着して正極板および負極板とするものにおいて、上記基材として、多数の小孔を有する金属多孔シートを用い、該金属多孔シートの孔を通して表裏両面の活物質の間でリチウムイオンを移動させ得る構成としていることを特徴とするリチウム二次電池極板用基材を提供している。

【0009】請求項1に記載の基材によると、各極板の基材を隔てて両面に塗着される活物質のうち、対向する面に塗着される活物質の厚さが相違しても、基材に設けた多数の小孔をリチウムイオンが通過して、他面側の活物質と反応するため、反応に供されないリチウムイオンおよび活物質が激減する。即ち、該基材に対して、表裏

両面の活物質の厚さの合計が略一定となるように基材に塗着すると、基材の一面側の活物質の厚さが大となると他面側の活物質の厚さが小となり、厚さが大となる側の内部の活物質は、厚さが小となる側よりリチウムイオンが小孔を通して移動してくるため、反応に寄与しない活物質は激減する。

【0010】また、基材の両面に活物質ペーストを塗着するとき、塗膜の厚みにムラが発生しやすく、それぞれ片面づつムラが発生しないように精度管理する必要があった。しかしながら、上記のように、本発明の請求項1の基材では、多数の小孔を通してリチウムイオンが移動するため、活物質の塗膜の厚さ管理を表裏一体で管理すればよく、従来より厚さ管理が容易となる。すなわち、塗りムラが生じて片面が薄くなった部分があっても、リチウムイオンは孔を通して他面側の反応に供されていない部分に到達するため、電池反応がスムーズに進行する。さらに、活物質ペーストが基材の孔にも充填されるため、基材の両面に塗着する活物質ペーストの厚さを容易に略同一とすることができる。

【0011】上記金属多孔シートに設ける多数の小孔は両面に開口すると共に、内部で三次元構造で貫通していることが好ましい。（請求項2）

このように、基材に三次元構造の小孔を多数設けると、これら小孔に活物質を充填して基材と密着させることができ、基材と活物質との接触面積を増加させることができる。このように、接触面積を増加させると基材が集電体として機能するため、電気が取り出しやすく、かつ、安定した電圧、電流が得られる。また、基材内部にも活物質が充填されるため、金属無垢部からなる基材に同量の活物質を塗着した場合と比較すると、極板の厚さを薄くすることができる。よって、其の分、多層として電池ケースに収容する極板の面積を大とできる。即ち、単位体積当たりの極板面積を大とでき、電池容量をアップすることができる。

【0012】また、基材における空孔率を同一として、請求項1と異なり二次元構造の大きな孔を設けた場合、大きな孔を囲む金属無垢部の面積が大となる。その場合、図3(B)に示すように、基材5の一面側の活物質6Aより入るリチウムイオンRが大きな金属無垢部7に遮られ、他面側の活物質6B側へと移動するには、孔に充填されている活物質6Cの位置まで迂回する必要がある。リチウムイオンLiの移動経路が長くなる。その結果、金属無垢部の他面側の活物質6Bの位置までリチウムイオンが回り込みにくく、他面側の活物質6Bに反応に寄与しない部分が生じやすい。これに対して、図3

(A)に示す本発明では、空孔率を同一とすると、三次元構造の小孔を多数設けることができ、大きな金属無垢部が少なくなる代わりに、小さい金属無垢部が多数となる。よって、基材における活物質の充填部分が近接して位置し、リチウムイオンは基材通過部で大きく迂回する

【0020】さらに、本発明は請求項12で、請求項1乃至請求項11のいずれか1項に記載の基材を挟んで、その表面側と裏面側に塗着される活物質の合計の厚さが一定となるように塗着していると共に、基材の上記小孔内部にも上記活物質を充填している。活物質としては、例えば、正極板側ではリチウム含有金属酸化物を含む活物質、負極板側では炭素材を含む活物質を用いている。

【0021】上記のように、基材の表裏両面に塗着する活物質の表裏両面の厚さの合計が一定とすると、基材の一面側の活物質の厚さが薄いと、他面側の活物質の厚さは大となり、薄い活物質側に移動したリチウムイオンが基材の小孔を通して厚い活物質側へと移動して、この厚い活物質の内部側と反応させることができる。このように、リチウムイオンの移動を基材で遮らずに、表裏両面で一体となつて、リチウムイオンと反応させているため、正極板側と負極板側の活物質の厚さを同一厚さすると、充電時および放電時における一方の極板から他方の極板へ移動するリチウムイオンの量と、該リチウムイオンと反応する活物質の厚さを常に略一致させることができ、反応が発生しない活物質およびリチウムイオンを激減することができる。

【0022】また、本発明は、請求項11で、請求項10に記載の正極板と負極板とをセパレータを挟んだ状態で一組とし、これを多層にして収容しているリチウム二次電池を提供している。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面に参照して説明する。図4乃至図11は非水リチウムイオン二次電池極板用の基材10の各実施形態を示し、これら各実施形態の基材10は図1で示す例えば渦巻型電池に収容する正極板2および負極板3の芯材および集電体として用いられるものである。これら基材10は連続した形状で、コイルから巻出すようにしており、コイルから巻き出しながら所要の活物質ペーストを塗着して、正極板および負極板を形成している。

【0024】まず、図4に示す第1実施形態の基材10は、金属繊維シート11の両面に金属箔12(12A、12B)を積層した金属多孔シートより構成している。第1実施形態では金属シート11としてステンレス鋼から形成した金属繊維を不織布形状として形成したものをを用いており、正極板側では金属箔12としてアルミ箔を用い、負極板側では銅箔を用いている。

【0025】具体的には、金属繊維シート11は本出願人の出願に係わる特願平6-293286号に開示したものをを用いている。即ち、金属粉と有機バインダとを混合し、この混合物を紡糸し、必要に応じて有機バインダを脱炭して金属繊維を形成する。この金属繊維より不織布、編物、織物、発砲状の三次元網状からなる金属繊維シートを作製し、所要の厚さに調節した後、必要に応じて、所要の金属をメッキしている。該金属繊維の線径は

5 μ m~30 μ mであり、本実施形態では、該金属繊維からなる不織布を2枚重ねて用いている。

【0026】上記金属繊維シート11に図4(B)に示すように、該金属繊維シート11の両面に未だ孔が設けられていないアルミ無垢箔12'を重ね合わせて、第1誘導加熱装置13に通して加熱し、ステンレス鋼からなる金属繊維シート11と両側のアルミ箔12'とを融着して一体化する。その後、第2誘導装置14に通して不活性ガスの雰囲気中、600~650℃で再度加熱する。この加熱で、図4(C)に示すように、ステンレス鋼からなる金属繊維シート11の融点は1300℃以上であるためアルミ箔12'のみが融解し、金属繊維シート11の表面にアルミ箔12が被覆し、両面のアルミも不織布形状となる。このようにして、図4(C)および(D)に示すような、ステンレス鋼からなる金属繊維11の両面がアルミ箔12で被覆され、両面のアルミ箔12の表面で開口すると共に、内部で多数の三次元構造の小孔15が連通している正極板用の基材を形成している。なお、上記基材10は、その厚さを45 μ mから30 μ mに調厚している。この三層構造基材10の引張力は19.6kgf/20mmであった。

【0027】なお、上記実施形態では、金属繊維シート11とアルミ箔12'との融着と、アルミ箔の融解を2工程の加熱で行っているが、1工程の加熱でアルミ箔の融着と融解とを行っても良い。さらに、上記実施形態では、金属繊維としてステンレス鋼を用いているが、ニッケル、チタン、カーボンからなる金属繊維を形成しても良いことは言うまでもない。また、導電性は繊維シートの表面に積層する金属で持たせるため、樹脂製の有機繊維で繊維シートを形成してもよく、開口を有すると共に引張力があるものであれば良い。

【0028】図5は第1実施形態の第1変形例の基材10を示し、構造的には第1実施形態と略同様であるが、形成方法が異なっている。即ち、金属繊維シート11の両面に予め多数の小孔を形成した導電性金属箔22を融着している。この第1変形例の基材10は、具体的には、ステンレス鋼より形成した不織布形状の金属繊維シート11の両面に、孔あけ加工を施した多孔アルミ箔からなる導電性金属箔22を融着して形成し、圧延処理して30 μ mの厚さの基材10としている。該基材10の引張力は18.0kgf/20mmであった。

【0029】上記導電性金属箔22に形成される多数の小孔15としては、図6(A)に示す丸孔、(B)に示す長孔、(C)に示すラス状孔、(D)に示す不織布形状の孔など任意に選択される。ただし、いずれの小孔を設ける場合も、(E)に示すように、リード部16となる金属無垢部を長さ方向に連続させて残すことが好ましい。

【0030】上記種々の形状の小孔を有する導電性金属箔22の形成方法として、以下の4種類の方法が好適に

不織布を作製し、脱煤、焼結して金属繊維シート11を設けた。このニッケル多孔体からなる金属繊維シート11に銅をメッキし、調圧して厚さ30 μ mとした。該基材10はニッケル繊維量が88g/m²、銅メッキ量が42g/m²で、空孔率は51.5%、引張力は24.5kgf/20mmであった。なお、上記金属繊維シートに対して、メッキに代えて蒸着により金属を付着しても良いことは言うまでもない。また、金属繊維シートを脱煤して焼結する代わりに、メッキを施した後に脱煤、焼結を行ってもよい。

【0038】図11は第4実施形態を示し、図11(A)の基材10では、複数の金属繊維シート11を重ね合わせて融着した金属多孔シートより形成している。上記重ね合わせる金属繊維シート11としては、例えば、ステンレス鋼製の金属繊維シートに銅製の金属シートを組み合わせている。上記金属繊維シートは上記と同様な方法で形成される。また、図11(B)に示すように、金属繊維シート11を構成する金属繊維の線径が太い場合には、1枚の金属繊維シート11から基材10を形成してもよい。

【0039】図12(A)(B)は上記第1実施形態から第4実施形態の基材10を用いて、正極板200と負極板300を形成した実施例を示す。正極板200では、アルミ、チタン、ステンレス鋼、カーボンからなる導電性金属を備えた基材10-1が用いられ、特に、アルミを表面に備えた基材が好適に用いられる。該正極板側の基材10に塗着される活物質ペースト201は、例えば、コバルト酸リチウムを100重量部、導電剤としてアセチレンブラック3.5重量部、グラファイト4.7重量部を混合し、結着剤としてポリ四フッ化エチレンの水性ディスパーション8.1重量部を練合して作成している。なお、活物質ペースト201の成分は上記に限定されないことは言うまでもない。上記活物質ペースト201は基材10の両面にそれぞれ略100 μ mの厚さで塗着している。

【0040】上記活物質ペーストの塗着時、基材10-1の両面に塗着される活物質ペースト201の厚さは、従来のように厳密に夫々100 μ mの厚さとなるように管理する必要はなく、いずれか一方が110 μ m、他方が90 μ mであってもよく、合わせて、200 μ mの厚さとしている。即ち、基材10の両面の活物質ペースト201の厚さの合計が一定値となるように管理すればよい。しかしながら、塗着された活物質ペースト201は基材10-1の多数の孔を通して移動するため、両面の厚さを同一の100 μ mに管理することは、従来の孔があけられていない基材と比較して容易に行うことができ、好ましくは、略同一の厚さとなるように塗着時に管理している。また、基材10-1の両面から活物質ペーストを必ずしも塗着する必要はなく、片面側から活物質ペーストを塗着しても、基材の両面に同一厚さとなるよ

うに塗着することも可能である。

【0041】負極板300では、銅、ニッケル、ステンレス鋼、カーボンからなる導電性金属を備えた基材10-2が用いられ、特に、銅を表面に備えた基材が好適に用いられる。該負極側の基材10-2に塗着される活物質ペースト301として黒鉛粉末あるいは炭素材、炭素粉末を100重量部、結着剤としてポリ四フッ化エチレンを5.3重量部を練合して作成したものが用いられる。なお、正極側と同様に、活物質ペースト301は上記成分に限定されない。該活物質ペースト301を正極板と同様に基材10-2に塗着している。

【0042】上記した基材10-1、10-2に活物質ペーストを塗着した後、乾燥後、圧延している。本実施例では、基材10-1(10-2)の両面に塗着する活物質の厚さの合計は200 μ mとしている。

【0043】上記正極板200と負極板300とは、例えば、従来例の図1と同様に、図13に示すように、セパレータ400を挟んだ状態で渦巻状に巻回して電池ケース内に収容している。なお、正極板200と負極板300とをそれぞれ定尺に切断してセパレータ400を挟んだ一組とし、これを上下に積層して電池ケース内に収容しても良いことは言うまでもない。上記セパレータ400としては、50 μ m以下の薄肉のポリエチレン微多孔膜、ポリプロピレン微多孔膜、ポリプロピレン不織布が用いられる。電池ケース内には非水電解質溶液を注入した後、密封して、非水リチウム二次電池を形成している。

【0044】次に、上記基材10をリチウム二次電池の正極板と負極板の基材、すなわち、活物質を保持する芯材および集電体として機能させる基材として用いた場合の作用について説明する。

【0045】まず、前記図3(A)の本発明の多数の小孔を多数設けた場合と、図3(B)に示す大きな穴を設けた場合とを比較すると、図からも明らかなように、基材10の単位面積当たりの表面積が本発明の図3(A)では非常に大きくなっている。基材の表面積が大となることは、活物質との接触面積が増加することとなり、基材は集電体として作用するため、電気を取り出しやすくなる。

【0046】多数の小孔が三次元構造であるため、これら小孔に活物質が充填保持され、基材と活物質との密着性も良好となる。このように基材内部にも活物質を充填できるため、無垢状の基材に同量の活物質を塗着する場合と比較して、基材表面からの活物質の厚さを小さくでき、薄肉の極板とすることができる。よって、同一容積の電池ケース内部により長尺な極板を収容でき、すなわち、単位体積当たりの極板面積を大として、電池容量をアップできる。

【0047】さらに、基材に表裏両面に開口する孔を設けているため、活物質を基材の両面に塗着する時に、孔

【図面の簡単な説明】

【図1】 リチウム二次電池の全体構成を示す一部断面斜視図である。

【図2】 リチウム二次電池極板の従来の問題点を説明するための概略図である。

【図3】 (A) (B)は基材に設ける孔の大きさによるリチウムイオンの移動を説明するための概略図である。

【図4】 本発明の第1実施形態を示し、(A)は概略構成図、(B) (C) (D)は製作工程の断面図である。

【図5】 第1実施形態の第1変形例の分解斜視図である。

【図6】 (A) (B) (C) (D) (E)は基材に設ける小孔の例を示す図面である。

【図7】 (A) (B) (C) (D) (E)は多孔金属箔を形成する方法を示す概略図である。

【図8】 第1実施形態の第2変形例を示す図面である。

【図9】 (A) (B)は第2実施形態の断面図である。

【図10】 (A) (B)は第3実施形態の断面斜視図である。

【図11】 (A) (B)は第4実施形態の概略斜視図である。

【図12】 (A) (B)は本発明に係わる極板の断面図である。

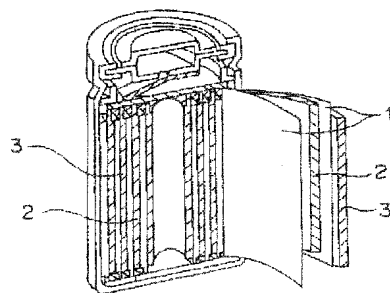
【図13】 図12に示す極板でセパレータを挟んだ状態を示す斜視図である。

【図14】 (A) (B)は本発明の極板の作用を示す断面図である。

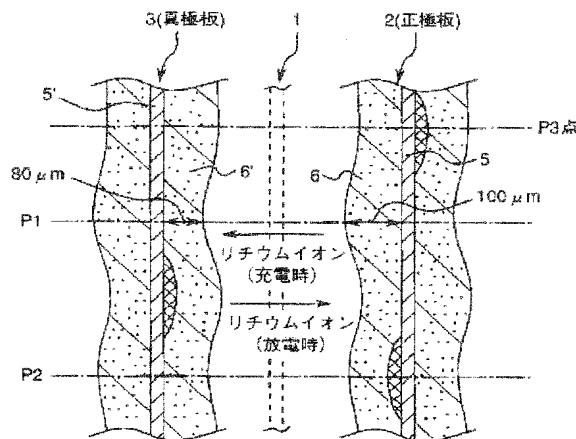
【符号の説明】

- 10 基材
- 11 金属繊維シート
- 12A、12B 金属箔
- 15 小孔
- 16 リード部
- 21 樹脂繊維シート
- 22 多孔金属箔
- 200 正極板
- 300 負極板
- 201 301 活物質

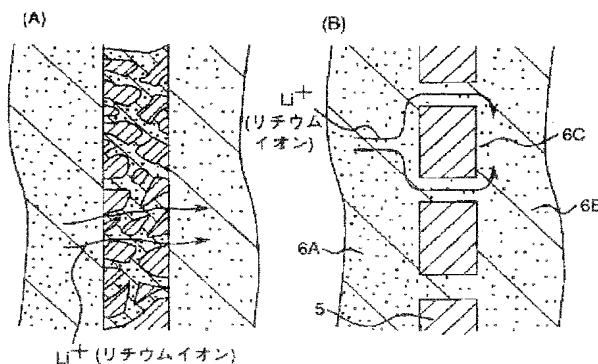
【図1】



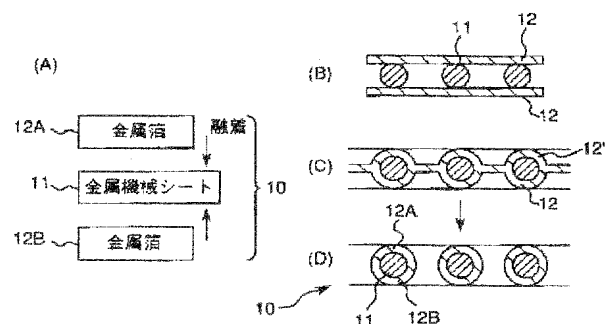
【図2】



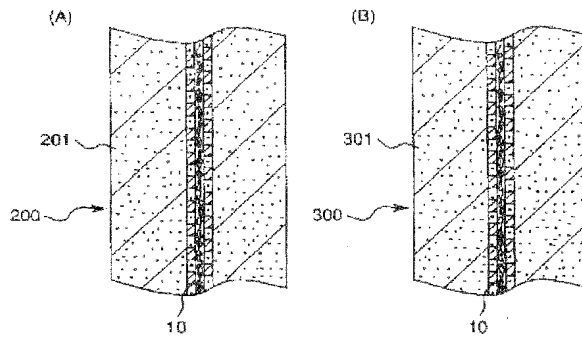
【図3】



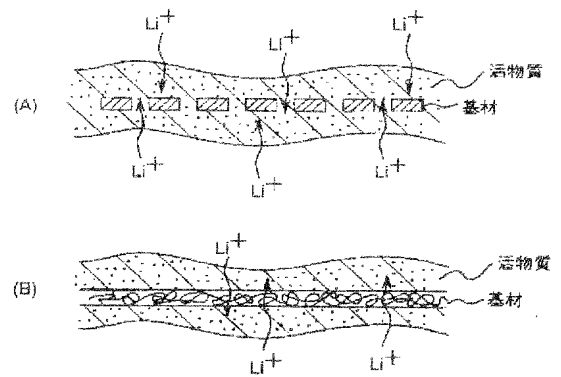
【図4】



【図12】



【図14】



【手続補正書】

【提出日】平成7年8月1日

【手続補正1】

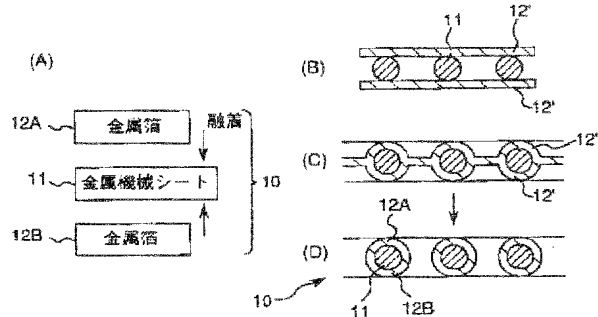
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図7

【補正方法】変更

【補正内容】

【図7】

